

【物件名】 甲第7号証

NOT AVAILABLE COPY

甲第7号証

④ 日本国特許庁(JP)

④ 特許出願公告

④ 特許公報(B2)

平4-70053

④ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公告 平成4年(1992)11月9日

B 01 J 35/04  
B 01 D 53/38  
B 01 J 21/18

3 0 1 P 8516-4G  
C 9042-4D  
A 8017-4G

発明の数 4 (全18頁)

④ 発明の名称 コーージェライトハニカム構造触媒担体及びその製造方法

④ 特 願 昭61-183904

④ 公 開 昭62-225249

④ 出 願 昭61(1986)8月5日

④ 昭62(1987)10月3日

優先権主張 ④ 昭60(1985)12月27日 ④ 日本(JP) ④ 特願 昭60-293692

④ 発 明 者 浜 中 俊 行

三重県鈴鹿市南若松町429番地の50

④ 発 明 者 原 田 節

愛知県名古屋市瑞穂区竹田町3丁目9番地

④ 発 明 者 浅 見 誠 一

愛知県岡崎市本宿町字上トコサフ1番110

④ 発 明 者 渡 邊 敏 一 郎

愛知県名古屋市中区栄1丁目22番31号 コーボラティブ仲  
ノ町ハウス4E

④ 出 願 人 日本碍子株式会社

愛知県名古屋市中区栄1丁目22番58号

④ 代 理 人 弁理士 杉村 曉 秀

外1名

審 査 官 井 上 雅 博

公害防止関連技術

④ 参 考 文 献 特開 昭56-145169 (JP, A)

【添付書類】

18 168

④ 特許請求の範囲

1 主成分の化学組成が重量基準でSiO<sub>2</sub>42~56%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>30~45%、MgO12~16%で結晶相の主成分がコーージェライトから成るハニカム構造を有し、気孔率が30%以下でハニカム構造の流路方向の40~800℃の間の熱膨張係数が0.8×10<sup>-6</sup>/℃以下、流路に垂直な方向の40~800℃の熱膨張係数が1.0×10<sup>-6</sup>/℃以下であることを特徴とするコーージェライトハニカム構造触媒担体。

2 前記気孔率が25%以下である特許請求の範囲第1項記載のコーージェライトハニカム構造触媒担体。

3 前記ハニカム構造体の流路方向と流路に垂直な方向の40~800℃の熱膨張係数差が0.2×10<sup>-6</sup>/℃以下である特許請求の範囲第1項記載のコーージェライトハニカム構造触媒担体。

4 ハニカム構造の流路方向の圧縮強度が200kg/cm<sup>2</sup>以上である特許請求の範囲第1項記載のコーージェライトハニカム構造触媒担体。

5 ハニカム構造のリブ厚を457μm以下とする特許請求の範囲第1項記載のコーージェライトハニ

カム構造触媒担体。

6 主成分の化学組成が重量基準でSiO<sub>2</sub>42~56%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>30~45%、MgO12~16%になるように平均粒子径7μm以下のタルクと平均粒子径2μm以下のかつタルクの平均粒子径の1/3以下の平均粒子径のカオリン及び他のコーージェライト化原料を調合し、この調合物に有機結合剤及び可塑化剤を加えて混合混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造体に押出成形後、1350~1440℃の温度で焼成することを特徴とするコーージェライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

7 平均粒子径5μm以下のタルクを用いる特許請求の範囲第6項記載の製造方法。

8 平均粒子径1μm以下のカオリンを用いる特許請求の範囲第6項記載の製造方法。

9 主成分の化学組成が重量基準でSiO<sub>2</sub>42~56%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>30~45%、MgO12~16%になるように平均粒子径7μm以下のタルクと平均粒子径2μm以下のかつタルクの平均粒子径の1/3以下の平均粒子径のカオリンと平均粒子径2μm以下のアルミナおよび/または水酸化アルミニウム及び他の

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特公 平 4-70053

3

コーゼライト化原料を調合し、この調合物に有機結合剤及び可塑化剤を加えて混合攪練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造体に押出成形後、1350～1440℃の温度で焼成することとを特徴とするコーゼライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

10 平均粒子径5 $\mu\text{m}$ 以下のタルクを用いる特許請求の範囲第8項記載の製造方法。

11 平均粒子径1 $\mu\text{m}$ 以下のカオリンを用いる特許請求の範囲第8項記載の製造方法。

12 前記コーゼライト化原料のうちアルミナの $\text{Na}_2\text{O}$ が0.12%である特許請求の範囲第8項記載のコーゼライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

13 前記カオリンのうちの仮焼カオリンを湿式ボールミルにより粉砕して調整する特許請求の範囲第8項記載のコーゼライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

14 主成分の化学組成が重量基準で $\text{SiO}_2$ 42～56%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 30～45%、 $\text{MgO}$ 12～18%になるように平均粒子径7 $\mu\text{m}$ 以下のタルクと平均粒子径2 $\mu\text{m}$ 以下でかつタルクの平均粒子径の1/8以下の平均粒子径のカオリンと平均粒子径2 $\mu\text{m}$ 以下のアルミナおよび/または水酸化アルミニウムと高純度非晶質シリカ及び他のコーゼライト化原料を調合し、この調合物に有機結合剤及び可塑化剤を加えて混合攪練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造体に押出成形後、1350～1440℃の温度で焼成することとを特徴とするコーゼライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

15 平均粒子径5 $\mu\text{m}$ 以下のタルクを用いる特許請求の範囲第14項記載の製造方法。

16 平均粒子径1 $\mu\text{m}$ 以下のカオリンを用いる特許請求の範囲第14項記載の製造方法。

17 前記コーゼライト化原料のうちアルミナの $\text{Na}_2\text{O}$ が0.12%以下である特許請求の範囲第14項記載のコーゼライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

18 前記カオリンのうちの仮焼カオリンを湿式ボールミルにより粉砕して調整する特許請求の範囲第14項記載のコーゼライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

19 前記高純度非晶質シリカの添加量が8%以下である特許請求の範囲第14項記載のコーゼ

ライトハニカム構造触媒担体の製造方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はコーゼライトハニカム構造触媒担体、特に自動車排ガスの浄化用触媒担体に用いられる高強度で低膨脹性のハニカム構造触媒担体及びその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

耐熱衝撃性に優れかつ多孔性のコーゼライトハニカムセラミックスは各種排ガス中の炭化水素、一酸化炭素および窒素酸化物を浄化させる装置に用いるハニカム状触媒担体材料として特に注目されている。各種排ガス浄化装置の中で特に現在広く使用されているようになってきた自動車排ガス浄化装置に用いるセラミックスハニカム触媒担体には、いくつかの重要な特性が要求される。要求される特性の一つはいわゆる耐熱衝撃性で、これは排気ガス中の未燃炭化水素、一酸化炭素の触媒酸化反応により急激な発熱による温度変化を受け、ハニカム内に生じる温度差により引き起こされる熱応力により亀裂又は破壊に耐える性質である。この耐熱衝撃性は急熱急冷耐久温度差で表わされ、その耐久温度差はハニカムの特性のうち熱膨脹係数に逆比例することが判明しており、熱膨脹係数が小さいほどその耐久温度差が大きい。

セラミックスハニカム触媒担体に要求される別の性質はハニカム触媒担体と触媒活性物質及び触媒物質との付着性がある。

セラミックスハニカム触媒担体に要求される他の重要な性質として、ハニカム触媒の初期活性即ちライトオフ性能がある。

従来、コーゼライトセラミックスが低膨脹性を示すことは公知であり、例えば米国特許第3885977号明細書(特開昭50-75611号公報)に開示されているように、25℃～1000℃の間での熱膨脹係数が少なくとも一方向で $11 \times 10^{-7}$ (1/℃)より小さい配向したコーゼライトセラミックスが知られており、そこではこの配向性を起させる原因としてカオリン等の板状粘土、積層粘土に起因する平面的配向を記述している。

さらに特開昭53-82822号公報では、タルク等のマグネシア系原料を10～50 $\mu\text{m}$ の限定された粗粒域で用いることにより、コーゼライトセラミックスが極めて低熱膨脹を示すことが開示されてい

BEST AVAILABLE COPY (3)

特公 平 4-70053

5

6

る。

(発明が解決しようとする問題点)

一方、近年ハニカム構造触媒担体への触媒担持技術の大幅な向上により、従来ハニカム構造触媒担体に強く要求されていた多孔性に対する要求が少なくなり、逆に触媒担体の容積の縮小即ち触媒性能の向上、ライトオフ性能の向上、燃費性能改良およびエンジンの出力向上のための低圧力損失化、ケーシングへのキャンニングのコストダウンのための強度向上、さらに触媒活性を高めるためにエンジン近傍に設置する必要性により耐熱衝撃性の向上と強度の向上が強く望まれている。対応する対策として触媒性能向上のためのハニカム構造体のリブの薄壁化、高セル密度化、あるいは低圧損化のための薄壁化、低セル密度化が従来より検討されてきたが、多孔性のコージエライトセラミックスの薄壁化により強度低下の問題があり、また、押出成形時の口金スリット巾の減少によつて使用原料、特にマグネシア源原料を微粒にしなければならぬため大幅な熱膨張率の上昇を伴う問題があつた。

さらに、コージエライトセラミックスの緻密化は難しく、特に室温から800℃までの熱膨張係数が $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下を示すような低膨張を示すコージエライト素地では、カルシア、アルカリ、カリ、ソーダのような融剤となるべき不純物量を極めて少量に限定する必要があるためガラス相が非常に少なく多孔質となる。特に近年自動車排ガス浄化用触媒担体として使用されているコージエライト質ハニカム構造体は、室温から800℃までの熱膨張係数が $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを必要とするため、不純物の少ないタルク、カオリン、アルミナ等の原料が使用され、これらの原料産地、原料系、原料粒度等の選定を行つてもそのコージエライト焼成体の気孔率はせいぜい20~45%の範囲のものに過ぎず、特に気孔率30%以下のハニカム構造体では不純物量の増加、原料の微粒化が必要であつて、室温から800℃までの熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下のものは得られなかつた。

さらに比較的低気孔率のコージエライト質ハニカム構造体の構造においては、乾燥及び焼成工程での収縮が大きいため亀裂を発生し易く、歩留り良く大きな寸法のハニカム構造体を製造すること

は困難であつた。

以上の技術的理由によつて、薄壁でしかも強度特性を満足できる低気孔率レベルを有する極めて低熱膨張のコージエライト質ハニカム構造触媒担体が要望されている。

(問題点を解決するための手段)

特開昭53-82822号公報に開示されているようにハニカム構造体の原料に微細タルクを使用して焼成すると、熱膨張率が著しく大きくなる欠点があるが、本発明者等はこの欠点を有した微細タルク中でも特に微細な平均粒子径 $7\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下のタルクを敢えて使用し、生成する熱膨張率の増大を同じく極微粒に属する粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下のカオリンの併用さらには微細な平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下のアルミナおよび/または水酸化アルミニウム、又はこれらと高純度非品質シリカの併用により解消でき、気孔率を30%以下に低減することが可能となり、ハニカム構造リブの薄壁化によつても実用に耐える強度レベルを発現することを見出した。さらに本発明者等はタルクの平均粒子径の1/3以下の平均粒子径のカオリンの使用が好ましいことを見出した。

さらに本発明では、ハニカム構造体の耐熱衝撃性に対して寄与率が大きいハニカム構造体流路(貫通孔)に垂直方向(B軸と称する)の熱膨張率と、コージエライト結晶の配向関係から最も低熱膨張特性を有するハニカム構造体流路(貫通孔)方向(A軸と称する)の熱膨張率との差が、非常に小さくすることが明らかとなつた。従来の粗粒原料を使用するコージエライト質ハニカム構造体では、ハニカム構造リブ交点付近でタルク、カオリン等の押出成形時に配向する原料の配向性が乱れ、A軸の熱膨張係数に比較し、B軸の熱膨張係数は40~800℃の熱膨張係数差で $0.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を超える高い値を示していた。本発明の極微粒原料の使用により交点部分のハニカム構造体は熱膨張への悪影響が小さくなり、耐熱衝撃性向上に極めて重要なハニカム構造体のB軸熱膨張を大幅に低下できることを見出した。

本発明は主成分の化学組成が重量基準で $\text{SiO}_2$ 42~58%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 30~45%、 $\text{MgO}$ 12~18%で結晶相の主成分がコージエライトから成るハニカム構造を有し、気孔率が30%以下さらに好まし

NOT AVAILABLE COPY

(4)

特公 平 4-70053

7

8

くは25%以下でハニカム構造の流路方向の40~800℃の間の熱膨張係数が $0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、流路に垂直な方向の40~800℃の熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする高強度低膨張性のコージエライトハニカム構造触媒担体である。

本発明はまた、主成分の化学組成が重量基準で $\text{SiO}_2$ 42~56%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 30~45%、 $\text{MgO}$ 12~16%になるように平均粒子径 $7\mu\text{m}$ 以下のタルク、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下でかつタルクの平均粒子径の1/3以下の平均粒子径のカオリン及び他のコージエライト化原料を調合し、この調合物に有機結合剤及び可塑化剤を加え、混合混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造体に押出成形後乾燥し、1350~1440℃の温度で焼成することにより、結晶相の主成分がコージエライトから成り、気孔率が30%以下で、ハニカム構造の流路方向の40~800℃の熱膨張係数が $0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、流路に垂直な方向の40~800℃の熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下でかつその熱膨張係数差が $0.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である高強度低膨張性のコージエライトハニカム構造触媒担体を得ることを特徴とするコージエライトハニカム構造触媒担体の製造方法である。

さらに本発明は、 $\text{SiO}_2$ 42~56%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 30~45%、 $\text{MgO}$ 12~16%になるように平均粒子径 $7\mu\text{m}$ 以下のタルク、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下でかつタルクの平均粒子径の1/3以下の平均粒子径のカオリン、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下のアルミナおよび/または水酸化アルミニウム及び他のコージエライト化原料を調合し、この調合物に有機結合剤及び可塑化剤を加え、混合混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造体に押出成形後乾燥し、1350~1440℃の温度で焼成することにより、結晶相の主成分がコージエライトから成り、気孔率25%以下、ハニカム構造体触媒担体のA軸CTE(熱膨張係数) $0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下のコージエライトハニカム構造触媒担体を得るか、または $\text{SiO}_2$ 42~56%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 30~45%、 $\text{MgO}$ 12~16%になるように平均粒子径 $7\mu\text{m}$ 以下のタルク、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下でかつタルクの平均粒子径の1/3以下の平均粒子径のカオリン、平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下のアルミナおよび/または水酸化アルミニウム、8%以下の高純度非晶質シリカ及び他のコージエライト

化原料を調合し、この調合物に有機結合剤及び可塑化剤を加え、混合混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造体に押出成形後乾燥し、1350~1440℃の温度で焼成することにより、結晶相の主成分がコージエライトから成り、気孔率30%以下、ハニカム構造触媒体のA軸CTE $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、B軸CTE $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下又は気孔率25%以下、A軸CTE $0.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、B軸CTE $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下のコージエライトハニカム構造触媒担体を得る製造方法である。

本発明のハニカム構造体の化学組成は、従来低膨張コージエライトセラミックスの組成として知られているコージエライト理論組成点( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )を中心とした重量基準で $\text{SiO}_2$ 42~56%、好ましくは47~53%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 30~45%好ましくは32~38%、 $\text{MgO}$ 12~16%好ましくは12.5~15%の領域で、種々の製造条件変更により目的とする30%以下の気孔率、40~800℃のA軸熱膨張係数 $0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、同じく $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下のB軸熱膨張を達成することが可能である。

主成分以外の化学成分は熱膨張特性に悪影響を及ぼす場合が多く、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 等の不純物は全体として25%以下に抑えることが望ましく、特に $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ アルカリ成分が少ないほど熱膨張特性に好影響を及ぼす。また $\text{P}_2\text{O}_5$ は実質的に含有しない0.1%未満である必要がある。結晶相は実質的にコージエライト結晶から成ることが好ましく、コージエライト結晶量として90重量%以上、他の含有結晶としてのムライト、及びスピネル(サフィリンを含む)は夫々25重量%以下である。使用する微粒タルクは特にアルカリ成分の少ないものが好ましく、微粉砕に用いる粉砕方法は粒子形状を破壊する摩砕等の粉砕方法、例えばボールミル等の使用は好ましくなく、レイモンドミル等の粉砕方法が好適である。粒子径 $7\mu\text{m}$ を超えるタルクはAB軸熱膨張率差、気孔率が大となる。微粒カオリンも不純物の少ないものが好ましく、結晶形状にバラツキが少なく大きな結晶の混在しないものが好ましい。例えば、ニュージーランドカオリン等結晶形状にバラツキが大きく二次粒子を形成し易いカオリンは好ましくない。

また、カオリン中焼成カオリンの粉砕方法とし

COPY

(5)

特公 平 4-70053

9

10

ては湿式ボールミル粉碎原料を用いると緻密化にきわめて好適である。

粒子径 $2\mu\text{m}$ を超えるカオリンの使用は粒子径 $7\mu\text{m}$ 以下のタルクとの使用で熱膨脹が増加し、気孔率が大となる。

さらに平均粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下のタルクおよび/または平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下でかつタルクの平均粒子径の $1/3$ 以下の平均粒子径のカオリンを使用すると、低熱膨脹を維持したままさらに気孔率を低下させることができる。

なお、タルク、カオリンの粒径は生、仮焼品の割合重量比による平均粒子径より求めた。

本発明はタルク、カオリンの微粒子化に際し、乾燥、焼成時での収縮等によるハニカム構造体亀裂発生を抑制に効果的な仮焼タルク、仮焼カオリンの使用をも包含する。タルク、カオリンの仮焼温度を高温化することは気孔率増加と熱膨脹率増加を招くため仮焼物を使用する場合は、仮焼温度はできる限り低い温度の方が好ましい。粒度は生原料と同様の微粒物を使用しなければ本発明の効果を得ることはできない。

気孔率30%以下を達成するために、他のコージエライト化原料即ちアルミナ、水酸化アルミニウム等のアルミナ源原料、非晶質シリカ、珪砂等のシリカ源原料は従来より使用されているものを使用することができるが、化学組成におけるアルカリ等不純物量の適正化及び製造するハニカム構造体のリブ厚に応じて粗粒物のカット等粒度の適正化を図る必要がある。

また、気孔率25%以下を達成するために微粒のアルミナおよび/または微粒の水酸化アルミニウムを使用する場合は、 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子径のものを使用すると本発明の目的とする気孔率の低下に寄与し、またローソーダアルミナ( $\text{Na}_2\text{O}$  0.12%以下)を使用することにより、低膨脹化、低気孔率化により一層の効果がある。

さらに低膨脹を達成するために高純度の非晶質シリカの添加も気孔率の低下に寄与するが、8%を超える添加は触媒担体の性質を劣化するため好ましくない。

本発明における製造工程は従来のコージエライトハニカム構造体製造に用いられている押出成形工程を適用することが可能である。焼成工程では、特に $1100\sim 1350^\circ\text{C}$ の温度領域では $20\sim 300$

$^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 好ましくは $30\sim 200^\circ\text{C}/\text{Hr}$ の平均昇温速度で昇温し、 $1350\sim 1440^\circ\text{C}$ の最高温度 $0.5\sim 24$ 時間焼成することが望ましい。平均昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 未満では熱膨脹率が大となり、 $300^\circ\text{C}/\text{Hr}$ を超えると焼成物の変形が著しくなる。また、 $1350^\circ\text{C}$ 未満では熱膨脹率が大となり、 $1440^\circ\text{C}$ 以上では焼成物の変形が著しくなる。

(作用)

セル構造と強度特性に関しハニカム構造体A軸方向の圧縮強度は、自動車排ガス浄化用触媒担体として使用の場合、特に自動車運転時の振動、担体容器の保持圧力等に耐えるためのリブ厚 $152\mu\text{m}$  1平方センチ当りのセル数62個の四角セル構造( $152\mu\text{m}/62\text{個}/\text{cm}^2$ と称する)で少なくとも $150\sim 200\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上を必要とされるが、本発明ではコージエライト材質の熱膨脹を高めることなく気孔率を30%以下に低減することが達成されたため、 $152\mu\text{m}/62\text{個}/\text{cm}^2$ でA軸圧縮強度 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上のレベルが可能となった。

さらに従来強度的に実使用不可能であつた $152\mu\text{m}/47\text{個}/\text{cm}^2$ や強度、熱膨脹とも実使用不可能であつた $102\mu\text{m}/93\text{個}/\text{cm}^2$ のセル構造でも奇麗な使用条件でも耐えることのできるA軸圧縮強度 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上のレベルを示す、触媒担体の形状設計と設置条件に応じて種々のセル構造を設計することが可能となった。即ち本発明による強度向上は薄壁化、高セル密度化したハニカム構造体への適用にあたり、従来品と比較して耐熱衝撃、触媒性能等に優れた効果を発揮し、また薄壁化低セル密度化したハニカム構造体への適用により従来品と比較して耐熱衝撃、低圧損等に優れた効果を発揮する。

従来使用されているリブ厚 $300\mu\text{m}$  1平方センチ当りセル数47個のハニカム構造体に比較して、本発明はリブ厚 $102\mu\text{m}$  1平方センチ当りセル数93個のハニカム構造体を得られ、高密度セル構造による触媒活性の大幅向上に加えて耐熱衝撃生を大幅に改善し、自動車排ガス用担体としてエンジン近傍のマニホールド等への装着に好適なコージエライト質ハニカム構造体を実現できた。

また同じく従来の $300\mu\text{m}/47\text{個}/\text{cm}^2$ のハニカム構造体に比較して $152\mu\text{m}/62\text{個}/\text{cm}^2$ のハニカム構造体はA軸圧縮強度の大幅な向上によりハニカム構造体のケーシングへのキャンニングの簡素

BEST AVAILABLE COPY

(8)

特公 平 4-70053

11

12

化が可能となり、振動の激しいエンジン近傍のマニホールド等への装着に好適なハニカム構造体を実現できた。

更に、 $300\mu\text{m}/47\text{個}/\text{cm}$ のハニカム構造体に比較して同等レベルの熱膨張、A軸圧縮強度を持つ $152\mu\text{m}/47\text{個}/\text{cm}$ のハニカム構造体を得られ、自動車排ガスの低圧力損失によるエンジンの出力向上、燃費の低減に好適なハニカム構造体を実現できた。

本発明によるこのハニカム構造体B軸方向の熱膨張挙動は、特に触媒担体の性能向上のための高セル密度化に有利である。

本発明のハニカム構造体はリブ厚 $203\mu\text{m}$ 以下の従来のハニカム構造体に比較してかなり薄壁のハニカム構造体である利点を得られる。すなわち、薄壁で高セル密度、あるいは薄壁で比較的セル密度の小さいハニカム構造体に好適である。一方リブ厚が大きくセル密度の小さいハニカム構造体へも高強度化により広く適用が可能となった。

(実施例)

実施例 1

以下、本発明を実施例と比較例につきさらに詳細に説明する。

次の第1表に示す化学分析値及び粒度の原料を用いて、第2表No 1～No 32のバッチをそれぞれ第2表に示す割合割合に従って割合し、原料100重量部に対してメチルセルローズ3.8重量部及び添加水を加え、混練と押出成形可能な坯土とした。ここで使用原料は全て $63\mu\text{m}$ 篩通過のものを使用した。

次いでそれぞれのバッチの坯土を公知の押出成形法により、リブ厚 $102\mu\text{m}$ 、1平方センチ当りのセル数93個四角セル構造を有する直径83mm高さ100mmの円筒形ハニカム構造体に成形した。それぞれのバッチによるハニカム構造体を乾燥後、第2表に示す焼成条件で焼成し、焼結体の特性としてハニカム構造体A軸とB軸の $40\sim 800^\circ\text{C}$ での熱膨張係数(CTE)、気孔率、コージエライト結晶量、ハニカム構造A軸方向の圧縮強度、耐熱衝撃性の評価を実施した。評価結果も第2表に示す。なお、全ての焼結体の化学組成として $\text{P}_2\text{O}_5$ は0.1%未満であつた。

原料の粒度分布、平均粒子径はX線沈降法によつたもので、本発明ではマイクロメリテイクス社のセディグラフで測定した。

第 1 表

	平均粒子径( $\mu\text{m}$ )	Ig. loss	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$
タルク(A)	18.0	5.8	61.2	0.9	30.9	—	0.8	0.3
# (B)	10.5	5.7	60.9	1.2	30.8	—	0.9	0.3
# (C)	7.0	5.6	61.3	0.9	30.9	—	0.9	0.3
# (D)	4.6	5.7	60.8	1.3	30.8	—	1.0	0.3
# (E)	3.7	5.7	61.1	1.1	30.8	—	0.9	0.3
# (F)	5.0	5.7	61.6	0.9	30.5	—	0.8	0.3
仮焼タルク <sup>(*)</sup>	4.5	0.1	64.4	1.4	32.6	—	1.3	0.3
カオリン(A)	5.9	13.9	45.6	38.7	—	0.8	0.3	0.2
# (B)	2.0	13.9	45.7	38.8	—	0.9	0.3	0.2
# (C)	1.0	13.9	45.5	38.6	—	1.0	0.4	0.2
# (D)	0.4	13.9	45.5	38.6	—	0.8	0.4	0.2
# (E)	0.2	13.9	45.2	37.9	—	1.4	0.8	0.2
仮焼カオリン(A) <sup>(*)</sup>	1.0	0.1	53.1	45.0	—	0.9	0.4	0.2

(7)

特公 平 4-70053

13

14

	平均粒子径( $\mu\text{m}$ )	lg. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O
// (B) <sup>*3</sup>	2.0	0.1	53.1	45.1	—	0.8	0.4	0.2
// (C) <sup>*4</sup>	5.9	0.1	53.2	45.0	—	0.8	0.4	0.2
アルミナ	4.0	0.2	—	99.2	—	—	—	0.3
水酸化アルミニウム	1.2	33.7	—	64.5	—	—	—	0.3
シリカ	9.1	0.3	99.4	0.1	—	—	0.1	—

\*1) ケルク(B)を1000℃×2hr焼成して調製

\*2) カオリン(C)を1000℃×4hr焼成して調製

\*3) カオリン(B)を1000℃×4hr焼成して調製

\*4) カオリン(A)を1000℃×4hr焼成して調製

\* 粒度測定はX線沈降法マイクロメリテイクス社セディグラフで行った



UNAVAILABLE COPY

(88)

特公 平 4-70053

15

16

表 2

試験品	配合割合 (wt%)							平均粒子径比	焼成条件			焼結体の特性							備考
	タルク (平均 粒子径 μm)	仮焼 タルク	カオリン (平均 粒子径 μm)	仮焼カ オリン (平均 粒子径 μm)	アルミ ナ (平均 粒子径 μm)	水酸化 アルミ (平均 粒子径 μm)	シリ カ(平 均粒子 径μm)		*1 昇温 速度 (°C/ hr)	最高 温度 (°C)	保持 時間 (hr)	A軸の 熱膨張 係数 ( $\times 10^{-6}$ / °C)	B軸の 熱膨張 係数 ( $\times 10^{-6}$ / °C)	*2 気孔 率 (%)	*3 コージ エライ トの結 晶量 (wt%)	*4 A軸の 圧縮強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )	*5 耐熱 衝撃 温度 (°C)		
1	41.0 (18)	—	25.0 (0.4)	20.5 (1.0)	13.5 (4.0)	—	—	1/27	60	1420	4	0.4	0.9	31.0	95	188	750	比較例	
2	41.0 (10.5)	—	25.0 (0.4)	20.5 (1.0)	13.5 (4.0)	—	—	1/16	60	1420	4	0.5	0.8	30.2	95	197	750	比較例	
3	41.0 (7.0)	—	25.0 (0.4)	20.5 (1.0)	13.5 (4.0)	—	—	1/10	60	1420	4	0.5	0.8	29.8	94	201	900	本発明	
4	41.0 (4.5)	—	25.0 (0.4)	20.5 (1.0)	13.5 (4.0)	—	—	1/8.7	60	1420	4	0.6	0.7	27.6	94	253	850		
5	41.0 (3.7)	—	25.0 (0.4)	20.5 (1.0)	13.5 (4.0)	—	—	1/5.5	60	1420	4	0.7	0.8	28.5	94	261	800		
6	41.0 (4.5)	—	25.0 (0.2)	20.5 (1.0)	13.5 (4.0)	—	—	1/8.0	80	1415	8	0.4	0.5	25.4	95	263	950		
7	41.0 (3.7)	—	25.0 (0.2)	20.5 (1.0)	13.5 (4.0)	—	—	1/8.6	80	1415	8	0.6	0.6	24.9	95	285	850	比較例	
8	41.0 (4.5)	—	25.0 (5.9)	20.5 (5.9)	13.5 (4.0)	—	—	1/0.8	50	1425	6	1.1	1.3	31.7	91	181	700		
9	41.0 (7.0)	—	25.0 (2.0)	20.5 (1.0)	13.5 (4.0)	—	—	1/4.5	50	1425	6	0.8	1.0	29.8	92	203	750	本発明	
10	41.0 (4.5)	—	25.0 (1.0)	20.5 (1.0)	13.5 (4.0)	—	—	1/4.5	50	1425	6	0.7	0.8	27.3	93	243	800		
11	39.0 (4.5)	—	20.0 (5.9)	15.0 (5.9)	10.5 (4.0)	10.5 (1.2)	5.0 (9.1)	1/0.8	50	1425	6	1.2	1.5	31.2	90	180	650	比較例	



17

18

試験 №	調合割合 (wt%)						平均粒子径比 (カオリ ン/タル ク)	焼成条件			焼結体の特性						備考
	タルク (平均 粒子径 μm)	仮焼 タルク	カオリン (平均 粒子径 μm)	仮焼カ オリン (平均 粒子径 μm)	アルミ ナ (平均 粒子径 μm)	水酸化 アルミ (平均 粒子径 μm)	シリ カ (平均 粒子径 μm)	※1 昇温 速度 (℃/ Hr)	最高 温度 (℃)	保持 時間 (Hr)	A軸の 熱膨張 係数 ( $10^{-6}/$ ℃)	B軸の 熱膨張 係数 ( $10^{-6}/$ ℃)	※2 気孔 率 (%)	※3 コー エー トの結 晶量 (wt%)	※4 A軸の 圧縮強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )	※5 耐熱 衝撃 強度 (℃)	
12	30.0 (4.5)	-	20.0 (0.4)	15.0 (1.0)	10.5 (4.0)	10.5 (1.2)	5.0 (8.1)	50	1425	8	0.3	0.5	28.7	92	233	950	本発明
13	30.5 (3.7)	10.0	21.7 (0.2)	23.3 (1.0)	14.5 (4.0)	-	-	80	1410	6	0.5	0.6	28.7	95	230	900	
14	24.2 (4.5)	15.0	20.8 (5.9)	25.1 (5.9)	14.9 (4.0)	-	-	80	1410	6	0.9	1.2	30.8	92	195	700	比較例
15	24.2 (3.7)	15.0	20.8 (0.2)	23.1 (1.0)	14.9 (4.0)	-	-	80	1410	6	0.7	0.8	28.6	95	234	800	本発明
16	40.5 (3.7)	-	20.0 (0.2)	25.8 (1.0)	13.7 (4.0)	-	-	90	1410	6	0.7	0.7	28.9	93	272	800	
17	40.5 (3.7)	-	20.0 (0.2)	25.8 (1.0)	13.7 (4.0)	-	-	80	1410	6	0.6	0.6	28.0	93	237	850	
18	40.5 (3.7)	-	20.0 (0.2)	25.8 (1.0)	13.7 (4.0)	-	-	120	1410	6	0.4	0.5	28.8	93	234	950	
19	40.5 (4.5)	-	20.0 (0.4)	25.8 (1.0)	13.7 (4.0)	-	-	60	1350	24	0.8	1.0	28.7	90	230	750	
20	40.5 (4.5)	-	20.0 (0.4)	25.8 (1.0)	13.7 (4.0)	-	-	60	1440	0.5	0.5	0.7	25.8	91	239	850	
21	40.7 (18)	-	23.1 (5.9)	16.7 (5.9)	14.5 (4.0)	-	-	60	1410	6	0.6	0.9	35.8	95	127	750	比較例
22	-	39.5	23.1 (0.2)	17.9 (1.0)	14.5 (4.0)	-	-	80	1410	6	0.6	0.6	27.2	93	238	850	本発明
23	38.1 (4.5)	-	-	-	19.1 (4.0)	19.2 (1.2)	22.6 (9.1)	50	1410	6	1.1	1.4	37.4	91	107	650	比較例

NOT AVAILABLE COPY

(10)  
(10)

特公 平 4-70053

19

20

試験品	配合割合(wt%)						平均粒子径比	焼成条件			焼結体の特性						備考
	タルク (平均 粒子径 μm)	炭酸 カルシウム (平均 粒子径 μm)	炭酸 マグネシウム (平均 粒子径 μm)	炭酸 バリウム (平均 粒子径 μm)	炭酸 ストロンチウム (平均 粒子径 μm)	シリ カ(平 均粒子 径μm)		*1 昇温 速度 (°C/ Hr)	最高 温度 (°C)	保持 時間 (Hr)	A軸の 熱膨張 係数 ( $\times 10^{-6}$ / °C)	B軸の 熱膨張 係数 ( $\times 10^{-6}$ / °C)	*2 気孔 率 (%)	*3 コー ジエ イトの結 晶量 (wt%)	*4 A軸の 圧縮強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )	*5 耐熱 衝撃 強度 (°C)	
24	38.3 (4.5)	-	45.4 (5.8)	-	14.3 (4.0)	-	1/0.8	50	1410	6	1.0	1.3	32.8	94	145	700	参考例
25	40.7 (5.0)	-	28.1 (2.0)	-	18.7 (1.0)	-	1/3.1	65	1415	6	0.8	1.0	28.8	94	208	750	本発明
26	40.7 (3.7)	-	28.1 (2.0)	-	18.7 (1.0)	-	1/2.3	65	1415	6	1.0	1.2	28.7	94	232	700	比較例
27	40.7 (4.5)	-	28.1 (2.0)	-	18.7 (2.0)	-	1/2.3	65	1415	6	0.8	1.1	28.4	94	217	700	比較例
28	40.7 (5.0)	-	28.1 (0.2)	-	18.7 (1.0)	-	1/10	65	1410	8	0.5	0.6	27.3	83	241	900	本発明
29	40.7 (5.0)	-	28.1 (1.0)	-	18.7 (1.0)	-	1/5.0	65	1410	8	0.7	0.8	27.9	95	240	800	
30	40.7 (5.0)	-	28.1 (0.2)	-	18.7 (2.0)	-	1/5.7	65	1410	8	0.6	0.6	27.6	95	248	850	
31	40.7 (7.0)	-	28.1 (0.2)	-	18.7 (2.0)	-	1/8.0	65	1425	10	0.5	0.7	28.9	96	223	850	
32	40.7 (7.0)	-	28.1 (2.0)	-	18.7 (2.0)	-	1/3.5	65	1425	10	0.6	0.7	28.6	96	213	850	

- \*1 1100~1350°C平均昇温速度  
 \*2 水銀圧入法、全無孔容積換算値(コージエイト真比重2.52とした)  
 \*3 X線回折 ZnO内部標準による定量値  
 \*4 25.4mmφ×25.4mmの試料を0.5mm/秒クロソヘッド速度で測定  
 \*5 電気炉への投入、30分保持、室温への取出での耐久温度

BEST AVAILABLE COPY

(11)  
(11)

特公 平 4-70053

21

22

第2表中試験No.1および2はタルクの粒径が $7\mu\text{m}$ よりも大きいため、気孔率が30%を超えており、試験No.8、11、14および24はカオリンの平均粒子径が $2\mu\text{m}$ より大きくかつタルクの粒径の1/3より大きいため、A軸の熱膨張係数が $0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ より大きく、B軸の熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ より大きく、かつ気孔率が30%を超えている。また、試験No.21はタルクの粒径が $7\mu\text{m}$ より大きくカオリンの平均粒子径が $2\mu\text{m}$ より大きいため気孔率が30%を超えており、試験No.23はカ

オリンを使用していないためA軸の熱膨張係数が $0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ より大きくB軸の熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ より大きくかつ気孔率が30%を超えて\*

## 5 実施例 2

第2表No.6及びNo.21のパッチを、実施例1と同様の方法によりセル構造の異った口金により押出成形し、焼成して、第3表に示すセル構造を有する直径93mm高さ100mmの円筒形ハニカム構造体No.41~No.47を製造した。それぞれのハニカム構造体のA軸及びB軸の40~800°Cの熱膨張係数と、A軸圧縮強度を評価した。評価結果も第3表に示す。

第 3 表

No.	実施例(第2表No.6)					比較例(第2表No.21)	
	41	42	43	44	45	46	47
セル形状	正方形					正方形	
リップ厚 ( $\mu\text{m}$ )	203	152	127	102	102	152	102
セル密度 (セル/ $\text{cm}^2$ )	47	62	78	93	190	62	93
A軸CTE ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 40~800°C)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.6
B軸CTE ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 40~800°C)	0.6	0.5	0.5	0.5	0.6	0.9	0.9
A軸圧縮強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	371	358	318	263	287	231	127

第2表と第3表から明らかな通り、本発明のコージエライトハニカム構造体は、触媒担体として極めて優れた低膨張性、強度特性を示した。

## 実施例 3

以下の第4表に示す特性の原料を用いて第5表No.51~87のパッチをそれぞれ第5表に示す割合に従って割合し、原料100重量部に対してメチルセルローズ3.8重量部及び添加水を加え混練し、押出成形可能な坯土とした。ここで使用の原料は全て $63\mu\text{m}$ 篩通過のものを使用した。次いでそれぞれのパッチの坯土を公知の押出成形法によりリップ厚さ $102\mu\text{m}$ 、1平方センチ当りのセル数93個の四角構造セルを有する直径93mm高さ100mmの円

筒形ハニカム構造体に成形した。それぞれのパッチによるハニカム構造体を乾燥後第5表に示す焼成条件で焼成し、焼結体の特性としてハニカム構造体のA軸とB軸の40~800°Cでの熱膨張係数(CTE)、気孔率、コージエライト結晶量、ハニカム構造A軸方向の圧縮強度、耐熱衝撃性の評価を実施した。評価結果も第5表に示す。尚すべての焼結体の化学組成として $\text{P}_2\text{O}_5$ は0.1%未満であった。

原料の粒度分布、平均粒子径はX線沈降法によるデータで本発明ではマイクロメリテイツクス社のセディグラフで測定した。

NOT AVAILABLE COPY

(12)

特公 平 4-70053

23

24

第 4 表

	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	lg. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O
タルク(C)	7.0	5.8	61.3	0.9	30.9	—	0.9	0.3
〃 (F)	5.0	5.7	61.6	0.9	30.5	—	0.8	0.3
〃 (D)	4.5	5.7	60.8	1.3	30.8	—	1.0	0.3
〃 (E)	3.7	5.7	61.1	1.1	30.8	—	0.9	0.3
カオリン(C)	1.0	13.9	45.5	38.6	—	1.0	0.4	0.2
〃 (D)	0.4	13.9	45.5	38.6	—	0.8	0.4	0.2
〃 (E)	0.2	13.9	45.2	37.9	—	1.4	0.8	0.2
仮焼カオリン(D)	2.0	0.1	53.1	45.1	—	0.8	0.4	0.2
〃 (A)	1.0	0.1	53.1	45.0	—	0.9	0.4	0.2
〃 (D) <sup>※1</sup>	0.8	0.1	53.1	45.1	—	0.8	0.4	0.2
アルミナ(D) <sup>※2</sup>	2.0	0.3	—	99.4	—	—	—	0.33 Na <sub>2</sub> O
IC <sup>※3</sup>	1.7	0.2	—	99.8	—	—	—	0.12 Na <sub>2</sub> O
DC <sup>※3</sup>	1.0	0.2	—	99.7	—	—	—	0.06 Na <sub>2</sub> O
水酸化アルミニウム(A)	3.6	34.0	—	65.0	—	—	—	0.2
〃 (B)	2.0	33.8	—	64.9	—	—	—	0.3
〃 (C)	1.7	33.9	—	64.7	—	—	—	0.2
〃 (D)	1.2	33.7	—	64.5	—	—	—	0.3
シリカ(A) <sup>※4</sup>	9.1	0.3	99.4	0.1	—	—	—	—
〃 (B) <sup>※5</sup>	9.8	0.2	99.7	0.1	—	—	—	—

※1 第1表のカオリン(D)を1000℃×4hr焼成後、湿式ボールミル粉砕して調整

※2 並ソーダアルミナ(Na<sub>2</sub>O量0.33%)※3 ローソーダアルミナ(Na<sub>2</sub>O量0.12%以下)

※4 非晶質溶融シリカ

※5 結晶質シリカ(石英)

(13)

特公 平 4-70053

表

5

第

試験番号	配合割合 (wt%)						平均粒子径比	焼成条件			焼結体の特性						備考
	タルク (平均 粒子径 μm)	カオリ ン (平均 粒子径 μm)	仮焼カ オリ ン (平均 粒子径 μm)	アルミ ナ (平均 粒子径 μm)	水酸化 アルミ ニウム (平均 粒子径 μm)	シリカ (平均 粒子径 μm)		昇温 速度 (°C/ Hr)	最高 温度 (°C)	保持 時間 (Hr)	人軸の 熱膨張 係数 ( $\times 10^{-6}$ / °C)	B軸の 熱膨張 係数 ( $\times 10^{-6}$ / °C)	気孔 率 (%)	コージ エイトの結 晶量 (wt%)	A軸の 圧縮強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )	耐熱 衝撃 強度 (°C)	
51	40.7 (1.0)	28.1 (1.0)	18.7 (2.0)	14.5 (2.0)	-	-	1/5.1	60	1420	10	0.6	0.7	25.0	83	307	850	本発明
52	40.7 (5.0)	28.1 (1.0)	18.7 (2.0)	14.5 (2.0)	-	-	1/3.6	60	1420	10	0.7	0.8	24.7	83	330	800	
53	40.7 (3.7)	28.1 (0.2)	18.7 (1.0)	14.5 (2.0)	-	-	1/7.4	60	1420	10	0.6	0.8	23.0	85	388	850	
54	40.7 (3.7)	28.1 (0.2)	18.7 (0.8)	14.5 (2.0)	-	-	1/8.7	60	1420	10	0.6	0.9	18.8	82	445	800	
55	40.7 (5.0)	28.1 (1.0)	18.7 (1.0)	14.5 (1.7) <sup>21</sup>	-	-	1/5.0	60	1420	10	0.7	0.8	22.7	91	386	800	
56	40.7 (3.7)	28.1 (0.4)	18.7 (1.0)	14.5 (1.7) <sup>21</sup>	-	-	1/5.8	60	1420	10	0.7	0.9	21.3	92	441	800	
57	40.7 (3.7)	28.1 (0.2)	18.7 (0.8)	14.5 (1.7) <sup>21</sup>	-	-	1/8.7	60	1420	10	0.8	0.8	18.8	84	485	850	
58	40.7 (5.0)	28.1 (1.0)	18.7 (1.0)	14.5 (1.0) <sup>21</sup>	-	-	1/5.0	60	1420	10	0.8	1.0	22.0	83	403	750	
59	40.7 (3.7)	28.1 (0.2)	18.7 (1.0)	14.5 (1.0) <sup>21</sup>	-	-	1/7.4	60	1420	10	0.6	0.8	20.3	84	432	900	
60	40.7 (3.7)	28.1 (0.2)	18.7 (0.8)	14.5 (1.0) <sup>21</sup>	-	-	1/8.7	60	1420	10	0.7	0.7	18.0	92	523	850	
61	41.0 (3.7)	25.0 (0.2)	20.5 (0.8)	13.5 (1.7) <sup>21</sup>	-	-	1/7.9	50	1420	12	0.7	0.7	20.9	83	430	850	
62	41.0 (3.7)	25.0 (0.2)	20.5 (0.8)	13.5 (1.0) <sup>21</sup>	-	-	1/7.9	50	1420	12	0.6	0.6	19.3	94	474	900	

(14)  
(14)

特公 平 4-70053

27

28

試 験 地	調合割合 (wt%)						平均粒 子径比	焼成条件			焼結体の特性						備考
	タルク (平均 粒子径 μm)	カオリ (平均 粒子径 μm)	仮焼カ オリシ (平均 粒子径 μm)	アルミ ナ (平均 粒子径 μm)	水酸化 アルミ ニウム (平均 粒子径 μm)	シリカ (平均 粒子径 μm)		昇 温 速 度 (℃/ Hr)	最 高 温 度 (℃)	保 持 時 間 (Hr)	A軸の 熱膨張 係数 ( $\times 10^{-6}/$ ℃)	B軸の 熱膨張 係数 ( $\times 10^{-6}/$ ℃)	気孔 率 (%)	コージ エライ トの結 晶度 (wt%)	A軸の 圧縮強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )	耐熱 温度 (℃)	
53	39.1 (5.0)	29.1 (1.0)	18.0 (1.0)	9.0 (2.0)	9.8 (3.6)	—	1/5.0	50	1420	8	0.8	1.0	23.7	95	272	750	比較例
64	39.1 (5.0)	29.1 (1.0)	18.0 (1.0)	9.0 (2.0)	9.8 (2.0)	—	1/5.0	50	1420	8	0.7	0.8	23.0	98	335	800	本発明
65	39.1 (3.7)	29.1 (0.4)	18.0 (0.8)	9.0 (1.0) <sup>a1</sup>	9.8 (1.7)	—	1/8.8	50	1420	8	0.6	0.7	20.8	94	425	900	
66	37.2 (3.7)	25.0 (1.0)	18.4 (1.0)	—	19.4 (3.6)	—	1/3.7	50	1420	8	0.7	0.9	27.4	95	250	750	比較例
67	37.21 (5.0)	25.0 (0.4)	18.4 (1.0)	—	19.4 (2.0)	—	1/7.6	50	1420	6	0.6	0.8	22.9	98	400	850	本発明
71	39.0 (5.0)	20.0 (1.0)	15.0 (1.0)	10.5 (2.0)	10.5 (3.6)	5.0 (9.1)	1/5.0	80	1420	12	0.8	1.0	28.9	93	235	750	比較例
72	39.0 (4.5)	20.0 (0.4)	15.0 (1.0)	10.5 (2.0)	10.5 (2.0)	5.0*2 (9.8)	1/6.8	80	1420	12	0.6	0.8	28.9	92	230	850	本発明
73	39.0 (7.0)	20.0 (0.4)	15.0 (2.0)	10.5 (2.0)	10.5 (2.0)	5.0 (9.1)	1/8.4	80	1420	12	0.9	0.6	30.0	90	200	900	
74	39.0 (5.0)	20.0 (1.0)	15.0 (2.0)	10.5 (2.0)	10.5 (1.7)	5.0 (9.1)	1/3.5	80	1420	12	0.3	0.5	27.8	92	240	950	
75	39.0 (4.5)	20.0 (0.4)	15.0 (1.0)	10.5 (2.0)	10.5 (2.0)	5.0 (9.1)	1/8.8	80	1420	12	0.4	0.7	25.0	91	303	900	
76	39.0 (3.7)	20.0 (0.2)	15.0 (1.0)	10.5 (2.0)	10.5 (2.0)	5.0 (9.1)	1/8.8	80	1420	12	0.4	0.7	24.6	91	321	900	

(5)5

特公 平 4-70053

28

30

試験 No	配合割合 (wt%)						平均粒子径比	焼成条件			焼結体の特性						備考
	タルク (平均 粒子径 μm)	カオリン (平均 粒子径 μm)	低純カ オリン (平均 粒子径 μm)	アルミ ナ (平均 粒子径 μm)	水酸化 アルミ (平均 粒子径 μm)	シリカ (平均 粒子径 μm)		昇温 速度 (°C/ Hr)	最高 温度 (°C)	保持 時間 (Hr)	A軸の 熱膨張 係数 ( $\times 10^{-6}$ / °C)	B軸の 熱膨張 係数 ( $\times 10^{-6}$ / °C)	気孔 率 (%)	コージ エイトの結 晶量 (wt%)	A軸の 圧縮強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )	耐熱 衝撃 強度 (°C)	
77	38.0 (3.7)	20.0 (0.2)	15.0 (0.8)	10.5 (2.0)	10.5 (1.2)	5.0 (9.1)	1/8.1	80	1420	12	0.5	0.7	24.3	91	338	850	本発明
78	38.0 (5.0)	20.0 (1.0)	15.0 (2.0)	10.5 (1.7) <sup>a1</sup>	10.5 (1.7)	5.0 (9.1)	1/2.5	80	1420	12	0.3	0.6	27.0	91	245	950	
79	38.0 (4.5)	20.0 (0.4)	15.0 (1.0)	10.5 (1.7) <sup>a1</sup>	10.5 (2.0)	5.0 (9.1)	1/6.8	80	1420	12	0.4	0.7	24.7	90	325	900	
80	38.0 (3.7)	20.0 (0.2)	15.0 (0.8)	10.5 (1.7) <sup>a1</sup>	10.5 (1.2)	5.0 (9.1)	1/8.1	80	1420	12	0.5	0.7	23.0	94	332	850	
81	38.0 (5.0)	20.0 (1.0)	15.0 (2.0)	10.5 (1.0) <sup>a1</sup>	10.5 (1.7)	5.0 (9.1)	1/3.5	80	1420	10	0.4	0.6	25.9	91	280	900	
82	38.0 (4.5)	20.0 (0.4)	15.0 (1.0)	10.5 (1.0) <sup>a1</sup>	10.5 (2.0)	5.0 (9.1)	1/6.8	80	1420	10	0.5	0.8	24.3	92	358	850	
83	38.0 (3.7)	20.0 (0.2)	15.0 (0.8)	10.5 (1.0) <sup>a1</sup>	10.5 (1.2)	5.0 (9.1)	1/8.1	80	1420	10	0.6	0.8	22.7	91	401	800	
84	38.0 (4.5)	15.0 (0.4)	9.0 (2.0)	10.5 (1.7) <sup>a1</sup>	18.5 (1.7)	10.0 (9.1)	1/4.5	70	1420	8	0.3	0.6	32.4	92	167	950	比較例
85	38.0 (4.5)	17.0 (0.4)	11.5 (2.0)	10.5 (1.7) <sup>a1</sup>	14.0 (1.7)	8.0 (9.1)	1/4.3	70	1420	8	0.3	0.6	29.0	92	236	950	本発明
86	38.0 (4.5)	20.0 (0.4)	19.0 (2.0)	10.5 (1.7) <sup>a1</sup>	8.5 (1.7)	3.0 (9.1)	1/3.8	70	1420	8	0.5	0.7	25.7	90	277	850	
87	38.0 (4.5)	23.5 (0.4)	20.0 (2.0)	10.5 (1.7) <sup>a1</sup>	6.0 (1.7)	1.0 (9.1)	1/4.0	70	1420	8	0.5	0.7	25.1	91	286	850	

\*1 ローゾーダアルミナ使用

\*2 結晶質シリカ使用



(18)

特公 平 4-70053

31

32

第5表中、微粒のケルク、カオリンに平均粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下のアルミナおよび/または水酸化アルミニウムを添加した試験№51~62、64、65、67、さらに高純度非晶質シリカを8%以下添加した試験№71、78~87は平均粒子径 $4\mu\text{m}$ の比較的粗粒のアルミナを添加した実施例1に比較して、より低い気孔率を達成できることがわかった。

なお、試験№63、66および71は添加した水酸化アルミニウムの粒径が $3.8\mu\text{m}$ であり $2.0\mu\text{m}$ よりも大きいため、また試験№72は添加したシリカとして結晶質シリカを使用したためそれぞれ気孔率が他の試験例に比較して増加しているが、実施例1で示した気孔率とは同等でありこれらの資料も本

\*発明の範囲内である。

#### 実施例 4

第5表№60(気孔率18.0%)、№58(気孔率20.3%)、№53(気孔率23.0%)、№51(気孔率25.0%)、№78(気孔率27.0%)、№73(気孔率30.0%) パッチを実施例3と同様の方法によりセル構造の異った口金により押出成形し、焼成して第6表に示すセル構造を有する直径93mm、高さ100mmの円筒形ハニカム構造体を製造し、それぞれのハニカム構造体のA軸圧縮強度を測定した。この測定よりA軸圧縮強度が $200\pm 10(\text{kg}/\text{cm}^2)$ の点をプロットし、気孔率・リブ厚・セル数の関係を第4図に示した。

第 6 表

セル数(/ $\text{cm}^2$ )	140	108	83	62	47	31	16	8	3
リブ数( $\mu\text{m}$ )									
76	○	○	○	○	—	—	—	—	—
102	○	○	○	○	○	—	—	—	—
127	—	○	○	○	○	○	—	—	—
152	—	—	○	○	○	○	—	—	—
178	—	—	○	○	○	○	○	—	—
203	—	—	○	○	○	○	○	—	—
254	—	—	—	○	○	○	○	○	—
305	—	—	—	○	○	○	○	○	—
381	—	—	—	—	○	○	○	○	○
437	—	—	—	—	○	○	○	○	○

第6表および第4図から、ハニカム構造体のA軸圧縮強度を $200\text{kg}/\text{cm}^2$ としたときのリブ厚を本発明範囲内の気孔率から求めると、セル密度が2~140セル/ $\text{cm}^2$ の範囲でリブ厚が $437\mu\text{m}$ 以下の規定ができることがわかった。

#### (発明の効果)

かくて本発明によれば気孔率30%以下の高強度で低取扱いの厚壁で高セル密度のハニカム構造体及び薄壁で低セル密度のハニカム構造体を得られる。これは触媒担体用ハニカム構造体としてより広範に利用可能で、特に自動車排ガス浄化触媒担

体として極めて有用である。従って本発明は産業上極めて有用である。

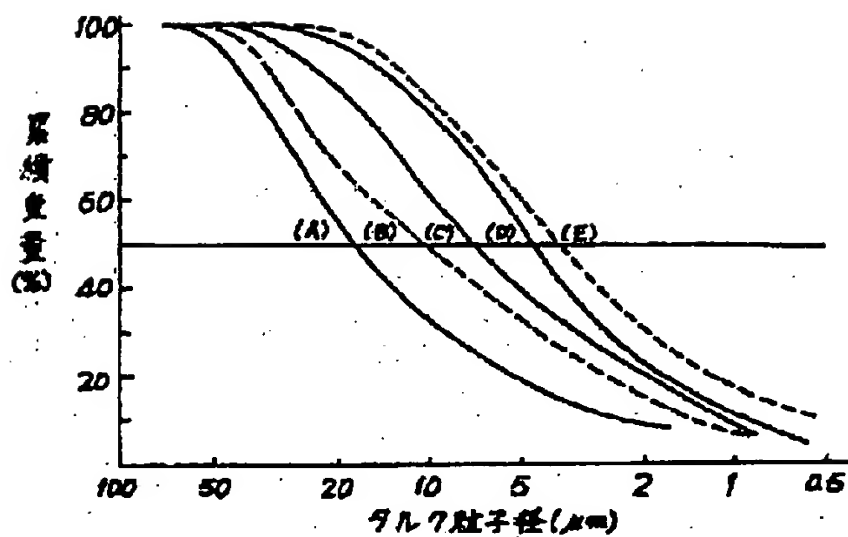
#### 図面の簡単な説明

第1図は第1表および第4表のケルク(A)~(E)の粒度分布曲線を示す図、第2図は第1表および第4表のカオリン(A)~(E)の粒度分布曲線を示す図、第3図は本発明ハニカム構造体の一例を示す斜視図、第4図は本発明ハニカム構造体における気孔率リブ厚およびセル数の関係を示すグラフである。

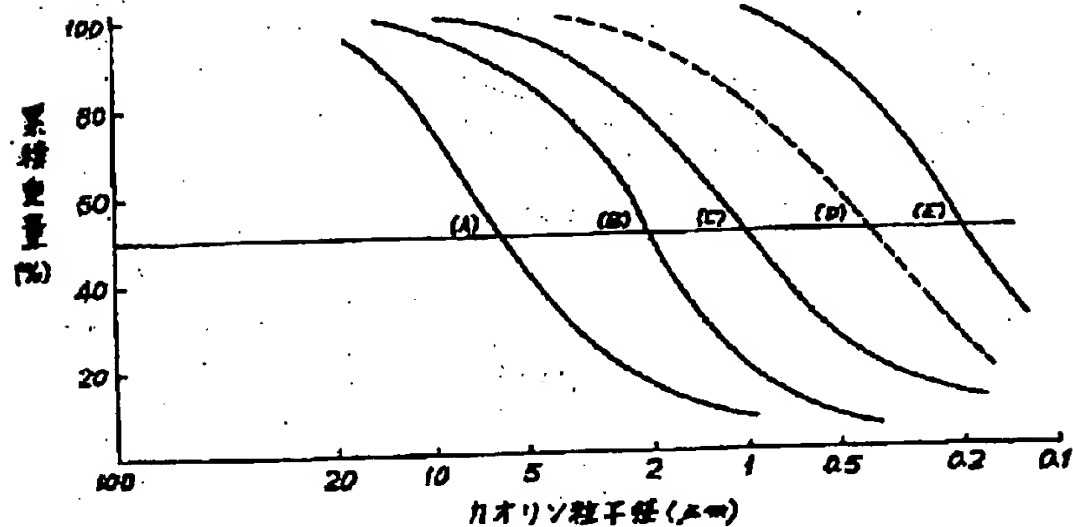
(17)

特公 平 4-70053

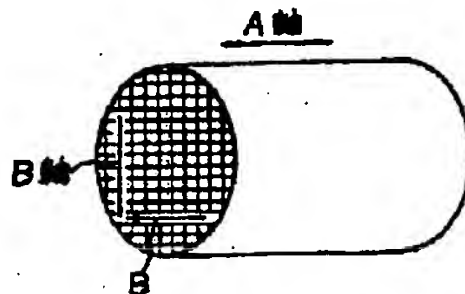
第1図



第2図



第3図



(18)

特公 平 4-70053

第 4 図

